

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183635

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/245		Z		
C 3 0 B 29/36		A 7202-4G		
G 1 1 B 11/10	5 2 1 C	9075-5D		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平6-327792	(71)出願人	000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22)出願日	平成6年(1994)12月28日	(72)発明者	長澤 弘幸 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中村 静男 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭化ケイ素膜付きガラス基板

(57)【要約】

【目的】 マスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクもしくは位相シフトマスク、あるいは記録密度が向上した光磁気記録媒体を作製するのに好適な炭化ケイ素膜付きガラス基板を提供する。

【構成】 本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、ガラス基板と、このガラス基板の片面上または両面上に設けられた炭化ケイ素膜とを備え、前記炭化ケイ素膜における膜厚分布が式  $(t_{\max} - t_{\min}) / t_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、屈折率分布が式  $(n_{\max} - n_{\min}) / n_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、表面粗さR aが式  $R a \leq 3 \text{ nm}$  を満たすことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板と、このガラス基板の片面上または両面上に設けられた炭化ケイ素膜とを備え、前記炭化ケイ素膜における膜厚分布が式  $(t_{\max} - t_{\min}) / t_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、屈折率分布が式  $(n_{\max} - n_{\min}) / n_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、表面粗さ  $R_a$  が式  $R_a \leq 3 \text{ nm}$  を満たすことを特徴とする炭化ケイ素膜付きガラス基板。

【請求項2】 波長  $633 \text{ nm}$  の光についての炭化ケイ素膜の光透過率が  $70\%$  以上である、請求項1に記載の炭化ケイ素膜付きガラス基板。

【請求項3】 炭化ケイ素膜が単結晶膜である、請求項1または請求項2に記載の炭化ケイ素膜付きガラス基板。

【請求項4】 ガラス基板が低融点ガラスからなる、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の炭化ケイ素膜付きガラス基板。

【請求項5】 ガラス基板が貫通孔を有し、このガラス基板の片面上に設けられた炭化ケイ素膜が前記貫通孔の一方の開口部を覆っている、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の炭化ケイ素膜付き基板。

【請求項6】 ガラス基板と、このガラス基板の片面上に形成された少なくとも1層の誘電体層と、この誘電体層上に形成された記録層とを備え、前記誘電体層のうちで前記ガラス基板の片面の直上に積層されている層が炭化ケイ素膜からなり、この炭化ケイ素膜における膜厚分布が式  $(t_{\max} - t_{\min}) / t_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、屈折率分布が式  $(n_{\max} - n_{\min}) / n_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、表面粗さ  $R_a$  が式  $R_a \leq 3 \text{ nm}$  を満たすことを特徴とする光磁気記録媒体。

【請求項7】 波長  $633 \text{ nm}$  の光についての炭化ケイ素膜の光透過率が  $70\%$  以上である、請求項6に記載の光磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、X線マスクや位相シフトマスクの材料、あるいは透明導電膜付きガラスや光磁気記録媒体用基板等として使用される炭化ケイ素膜付きガラス基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭化ケイ素膜は耐熱性、耐食性、耐摩耗性、耐放射線性に優れており、電気的には半導性ないし絶縁性を有する一方で適当な不純物を添加することにより高い導電性を付与することもできる。このような特性を有する炭化ケイ素膜は、現在、X線マスクのX線透過膜や位相シフトマスクのシフト膜、あるいはTFT用の基板等における透明導電膜としての利用が図られている他、光磁気記録媒体におけるカー回転効果用の誘電体層としての利用も図られている。

【0003】炭化ケイ素膜を上述の用途に使用する場合

には、先ず、所定の基板上に炭化ケイ素膜を設ける必要がある。一般に、炭化ケイ素膜を基板上に成膜するにあたっては化学的気相堆積法(CVD法)、分子線エピタキシー法(MBE法)またはスパッタリング法が利用されている。

【0004】CVD法により基板上に炭化ケイ素膜を成膜する場合には、1種または複数種の原料ガスを反応室内に供給し、熱やプラズマ等により前記の原料ガスを反応させて、反応生成物である炭化ケイ素を基板表面に堆積させる(例えば『Thin Solid Films (スィン ソリッド フィルムズ)』第225号(1993年)第230頁(H.Nagasawa et. al.)、特開昭62-138398号公報および特開平6-124910号公報参照)。このとき、膜の組成、不純物の添加量等は原料ガスの供給量や基板温度を調整することで制御される。

【0005】また、MBE法により基板上に炭化ケイ素膜を成膜する場合には、炭素源のガスおよびシリコン源のガスをそれぞれ分子線にして基板表面に照射し、表面反応により順次炭化ケイ素膜を成長させる(例えば『Journal of Crystal Growth (ジャーナル オブ クリスタル グロース)』第95号(1989年)第461頁(T.Fuyuki et. al.)または『J.Appl.Phys (ジャーナル オブ アプライドフィジクス)』第68(1)号(1990年7月1日)第101頁(S.Motoyama et. al.)参照)。

【0006】そして、スパッタリング法により基板上に炭化ケイ素膜を成膜する場合には、ターゲットとしての炭化ケイ素基板をプラズマ雰囲気中でスパッタリングし、ターゲットに対向させて配置した基板表面にスパッタ原子を付着させて炭化ケイ素膜を得る(例えば『Thin Solid Films (スィン ソリッド フィルムズ)』第63号(1979年)第237頁(Y.Hirohata et. al.)参照)。

【0007】ところで、結晶性が良好な炭化ケイ素膜を基板上に成膜するためには、成膜方法に拘わらず、その成膜時における基板温度を  $900^{\circ}\text{C}$  以上にすることが望まれる。一方、炭化ケイ素膜をX線マスクのX線透過膜や位相シフトマスクのシフト膜として利用する場合に、目的とするX線マスクや位相シフトマスクを製造する過程での作業性等の点から、基板としてはガラス基板を用いることが望まれる。また、炭化ケイ素膜をTFT等用の透明導電膜として利用する場合にも、光透過性や経済性等の点から、基板としてはガラス基板を用いることが望まれる。

【0008】周知のように、シリカガラス以外のガラスの軟化点は概ね  $900^{\circ}\text{C}$  未満であるので、このようなガラス(以下、軟化点が  $900^{\circ}\text{C}$  未満のガラスを低融点ガラスという)からなる基板上に結晶性が良好な炭化ケイ素膜を成膜することはできない。シリカガラスからなる基板を用いれば、この基板上に結晶性が良好な炭化ケイ

素膜を成膜することができるが、シリカガラスは高価である。このため、より安価な低融点ガラス基板の片面上または両面上に結晶性が良好な炭化ケイ素膜を設けるべく、シリコン基板のように耐熱温度が900℃以上である基板に結晶性が良好な炭化ケイ素膜を一旦成膜した後、この基板（炭化ケイ素膜を成膜したもの）と低融点ガラス基板とを炭化ケイ素膜を内側にして陽極接合し、この後に基板（炭化ケイ素膜の成膜に用いた基板）をエッチング除去することにより低融点ガラス基板上に炭化ケイ素膜を設ける方法が開発されている（特開平4-280840号公報参照）。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、ガラス基板の片面上または両面上に炭化ケイ素膜を成膜したもの（以下、このものを炭化ケイ素膜付きガラス基板という）は、X線マスクや位相シフトマスクの材料として、あるいはTFT用の基板等の材料となる透明導電膜付きガラスや光磁気記録媒体用基板等として有用である。しかしながら、技術の発展に伴い、X線マスクや位相シフトマスク等ではマスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度の更なる向上が、また光磁気記録媒体では記録密度の更なる向上がそれぞれ求められるようになってきており、このような要望を満たすX線マスクや位相シフトマスク、あるいは光磁気記録媒体を作製するのに好適な炭化ケイ素膜付きガラス基板は、未だ開発されていない。

【0010】本発明の目的は、マスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクもしくは位相シフトマスク、あるいは記録密度が向上した光磁気記録媒体を作製するのに好適な炭化ケイ素膜付きガラス基板を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、ガラス基板と、このガラス基板の片面上または両面上に設けられた炭化ケイ素膜とを備え、前記炭化ケイ素膜における膜厚分布が式 $(t_{\max} - t_{\min}) / t_{\text{ave}} \leq 0.03$ を満たし、屈折率分布が式 $(n_{\max} - n_{\min}) / n_{\text{ave}} \leq 0.03$ を満たし、表面粗さRaが式 $Ra \leq 3 \text{ nm}$ を満たすことを特徴とするものである。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、上述したようにガラス基板と、このガラス基板の片面上または両面上に設けられた炭化ケイ素膜とを備えている。ここで、前記のガラス基板としてはケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、フッリン酸塩ガラス等、電荷移動可能なイオンを含んでいる低融点ガラスからなるものが用いられるが、その軟化点は概ね400～600℃であることが好ましい。ガラス基板の材料ガラスの軟化点が400℃未満で

は、後述する方法により本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板を作製する際にガラス基板が変形しやすく、ガラス基板の変形が起きた場合には目的とする炭化ケイ素膜付きガラス基板を得ることが困難になる。また、軟化点が600℃を超えるガラスからなるガラス基板は、ガラス中のイオン温度が低く、一般に後述の方法による接合が困難となる。

【0013】ガラス基板の厚さは特に限定されるものではなく、目的とする炭化ケイ素膜付きガラス基板の用途等に応じて適宜選択可能である。例えば、X線マスクや位相シフトマスクの材料としての炭化ケイ素膜付きガラス基板でのガラス基板の厚さは概ね1～10mmの範囲で選択可能であり、特に3～5mmが好ましい。また、光磁気記録媒体用基板としての炭化ケイ素膜付きガラス基板でのガラス基板の厚さは概ね0.5～3mmの範囲で選択可能であり、特に0.8～1.2mmが好ましい。そして、TFT用の基板等の材料となる透明導電膜付きガラスとしての炭化ケイ素膜付きガラス基板でのガラス基板の厚さは概ね1～10mmの範囲で選択可能であり、特に1～5mmが好ましい。

【0014】本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板では、上記のガラス基板の片面上または両面上に炭化ケイ素膜が設けられているわけであるが、この炭化ケイ素膜は化学量論比の炭化ケイ素からなるものが好ましいが、導電性を向上させるためにB、P、Al、N等の不純物（ドーパント）を $10^{14} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ 含有させたものであってもよい。本発明では、これらのものを総称して炭化ケイ素という。炭化ケイ素膜の組成は、目的とする炭化ケイ素膜付きガラス基板の用途等に応じて適宜変更可能である。また、炭化ケイ素膜は多結晶の炭化ケイ素からなってもよいし、単結晶の炭化ケイ素からなってもよいが、目的とする炭化ケイ素膜付きガラス基板がTFT用の基板として用いられる場合には、移動度の向上等の点から単結晶の炭化ケイ素からなる方が好ましい。

【0015】上記の炭化ケイ素膜の膜厚は目的とする炭化ケイ素膜付きガラス基板の用途等に応じて適宜選択可能である。例えば、X線マスクの材料としての炭化ケイ素膜付きガラス基板での炭化ケイ素膜の膜厚は概ね0.5～5.0μmの範囲で選択可能であり、特に1.0～2.0μmが好ましい。また、位相シフトマスクの材料としての炭化ケイ素膜付きガラス基板での炭化ケイ素膜の膜厚は概ね0.1～1.0μmの範囲で選択可能であり、特に0.1～0.5μmが好ましい。光磁気記録媒体用基板としての炭化ケイ素膜付きガラス基板での炭化ケイ素膜の膜厚は概ね0.1～1.0μmの範囲で選択可能であり、特に0.1～0.3μmが好ましい。そして、TFT用の基板等の材料となる透明導電膜付きガラスとしての炭化ケイ素膜付きガラス基板での炭化ケイ素膜の膜厚は概ね0.1～10μmの範囲で選択可能

であり、特に1〜5 $\mu$ mが好ましい。炭化ケイ素膜付きガラス基板がX線マスク用のものである場合には、波長633nmの光についての光透過率が70%以上となるように炭化ケイ素膜の膜厚を適宜選択することが好ましく、特に、前記の光透過率が70〜80%となるように炭化ケイ素膜の膜厚を選択することが好ましい。

【0016】本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板においては、炭化ケイ素膜の膜厚は上述したようにその用途等に応じて適宜選択可能であるが、前述したように、当該炭化ケイ素膜はその膜厚分布が式 $(t_{\max}-t_{\min})/t_{\text{ave}} \leq 0.03$ を満たし、屈折率分布が式 $(n_{\max}-n_{\min})/n_{\text{ave}} \leq 0.03$ を満たし、表面粗さRaが式 $Ra \leq 3\text{nm}$ を満たすものに限定される。ここで、前記の $t_{\max}$ は任意の複数箇所測定した膜厚の最大値を示し、前記の $t_{\min}$ は前記任意の複数箇所測定した膜厚の最小値を示し、前記の $t_{\text{ave}}$ は前記任意の複数箇所測定した膜厚の平均値を意味する。また、前記の $n_{\max}$ は任意の複数箇所測定した屈折率の最大値を示し、前記の $n_{\min}$ は前記任意の複数箇所測定した屈折率の最小値を示し、前記の $n_{\text{ave}}$ は前記任意の複数箇所測定した屈折率の平均値を意味する。そして、前記の表面粗さRaは膜の中心線粗さを意味する。

【0017】炭化ケイ素膜を上記のものに限定する理由は、炭化ケイ素膜が上記の限定範囲外である炭化ケイ素膜付きガラス基板では特定波長（例えばエキシマレーザー光（KrF、ArF）の波長1〜10オングストローム、He-Neレーザー光等の波長633nm、Hgのi線やg線等）の電磁波（光およびX線）についての透過率および反射率を精密に制御することが困難であり、その結果として当該炭化ケイ素膜付きガラス基板を用いてマスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクや位相シフトマスクを作製することが困難になるからである。また、同時に、記録密度が向上した光磁気記録媒体を作製することが困難になるからである。

【0018】炭化ケイ素膜における膜厚分布は0〜0.03であることが好ましく、特に0〜0.01であることが好ましい。また、屈折率分布は0〜0.03であることが好ましく、特に0〜0.01であることが好ましい。そして、表面粗さRaは0〜3nmであることが好ましく、特に0〜1nmであることが好ましい。

【0019】膜厚分布、屈折率分布および表面粗さRaがそれぞれ前記の式を満たす炭化ケイ素膜を備えた本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、炭化ケイ素膜の膜厚を所定の厚さにすることにより、マスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクもしくは位相シフトマスクを作製するための材料として好適なものになる。そして、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板から作製したX線マスクや位相シフトマスクは、転写パターンの微細化を実現するうえでも有

用である。また、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、炭化ケイ素膜の膜厚を所定の厚さにすることにより、記録密度が向上した光磁気記録媒体を作製するための光磁気記録媒体用基板として好適なものになる。さらに、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板はTFT用の基板等の材料となる透明導電膜（半導体膜）付きガラスとして、あるいは保護膜付きガラスとしても好適である。

【0020】上述した利点を有する本発明の炭化ケイ素膜付き基板は、例えば以下に述べる方法により製造することができる。まず、耐熱温度が1400℃以上で表面の格子定数が4.5オングストローム $\pm 5\%$ 以内である基板、例えばケイ素、酸化マグネシウム、炭化チタンまたは炭化ケイ素からなる基板の表面にCVD法、MBE法またはスパッタリング法により所望の膜厚および結晶性（多結晶または単結晶）の炭化ケイ素膜を成膜する。このとき、炭化ケイ素膜成膜時の基板温度は900〜1400℃とする。基板温度を900℃未満にして成膜した場合には、得られる炭化ケイ素膜の結晶性、膜厚分布、屈折率分布が悪化しすぎる。一方、基板温度を1400℃より高くして成膜した場合には熱による基板のダメージが著しくなり、基板表面に堆積される炭化ケイ素の結晶化も悪化しすぎる。また、炭化ケイ素膜の成膜工程中に炭化ケイ素層に対してB、P、Al、N等の不純物（ドーパント）を添加して導電性を向上させてもよい（例えば『J.Electroche.Soc（ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティー）』第135号（1988）第1255頁（Y.Furumura et. al.）参照）。さらには、炭化ケイ素膜の成膜後に前述した不純物（ドーパント）を添加して導電性を向上させてもよい（例えば『IEEE Electron Device Letters』第13号No. 12（1992年12月）第639頁（Mario Ghezzeo et. al.）参照）。

【0021】また、ここで述べる方法により得られる炭化ケイ素膜付きガラス基板では、上記の成膜時において基板との界面であった側の炭化ケイ素膜面が炭化ケイ素膜付きガラス基板における炭化ケイ素膜表面となるので、最終的に得られる炭化ケイ素膜付きガラス基板における炭化ケイ素膜の表面粗さRaが3nm以下のものを得るうえからは、上記の成膜時に使用する基板の表面粗さも3nm以下とすることが好ましい。さらに、膜厚分布および屈折率分布が良好な炭化ケイ素膜を得るうえからは、ケイ素源ガスと炭素源ガスとを交互に反応室に供給して炭化ケイ素膜を成膜するタイプのCVD法により炭化ケイ素膜を成膜することが特に好ましい。なお、ケイ素からなる基板の表面にCVD法により炭化ケイ素の単結晶膜を成膜する場合には、炭化ケイ素膜の成膜に先立って前記の基板の表面を予め炭化して炭化層（炭化ケイ素層）に改質することが好ましい。この場合、最終的に得られる炭化ケイ素膜付きガラス基板における炭化ケイ素膜表面は前記の炭化層（炭化ケイ素層）となる。

【0022】次に、上述のようにして炭化ケイ素膜を成膜した後の基板と所望のガラス基板とを炭化ケイ素膜を内側にして陽極接合する。このときの接合条件は、雰囲気圧常圧 $\sim 10^{-6}$ Pa、接合温度室温 $\sim 370^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧 $100\sim 1000\text{V}$ 、荷重 $100\sim 2000\text{g}/\text{cm}^2$ 、接合時間 $1\sim 300$ 分とすることが好ましい。陽極接合を行うことにより、高い密着性を有する接合界面が得られる。また、陽極接合法によれば接合温度が前記のように低いことから、ガラス基板が熱的要因により歪むことを抑制することが可能となり、前記の歪みを抑制することにより最終的に得られる炭化ケイ素膜付きガラス基板における炭化ケイ素膜の平坦性や光学的性質の均一性が向上する。特に好ましい陽極接合条件は雰囲気圧常圧 $\sim 10^{-6}$ Pa、接合温度 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧 $500\sim 1000\text{V}$ 、荷重 $500\sim 1000\text{g}/\text{cm}^2$ 、接合時間 $5\sim 10$ 分である。なお、CVD法により基板に炭化ケイ素膜を成膜した場合には基板の両面に炭化ケイ素膜が成膜されるので、陽極接合の前または後に、不要の炭化ケイ素膜をリアクティブイオンエッチング法（以下、リアクティブイオンエッチングをRIEと略記する）等により除去するか、または、基板の片面にマスクを付けて炭化ケイ素膜の成膜を行う。

【0023】この後、炭化ケイ素膜の成膜時に使用した基板を研磨やエッチングによって除去することにより、目的とする炭化ケイ素膜付きガラス基板を得ることができる。このときのエッチングは、基板のみを選択的に除去できるものであればウェットエッチングであってもドライエッチングであってもよく、エッチャントの種類は除去しようとする基板の材質に応じて適宜選択される。

【0024】また、上述した方法により得ることができる本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板を用いてのX線マスクの作製は、例えば次のようにして行うことができる。まず、所定膜厚の炭化ケイ素膜を備えた炭化ケイ素膜付きガラス基板を上述した方法により得、この炭化ケイ素膜付きガラス基板を構成している炭化ケイ素膜の表面にスパッタリング等の方法によりタンタル、タングステン等の重金属からなる所定膜厚のX線吸収膜を成膜した後に当該X線吸収膜を所定形状にパターンニングする。次に、ガラス基板の中央部をエッチング除去することにより当該ガラス基板を所定形状のガラスフレームに成形する。これによりX線マスクが得られる。

【0025】または、所定膜厚の炭化ケイ素膜を備えた炭化ケイ素膜付きガラス基板を上述した方法により得、この炭化ケイ素膜付きガラス基板を構成しているガラス基板の中央部をエッチング除去することにより当該ガラス基板を所定形状のガラスフレームに成形する。この後、炭化ケイ素膜の所望面上に前述のようにしてX線吸収膜を成膜し、さらにそのパターンニングを行う。これによりX線マスクが得られる。

【0026】さらには、前述した方法により炭化ケイ素

膜付きガラス基板を得る際のガラス基板として所定形状のガラスフレームを用い、かつ、炭化ケイ素膜を成膜する基板として前記のガラスフレームの内寸より大きい外寸を有する基板を用い、他は前述した方法に従って炭化ケイ素膜付きガラス基板を得る。このようにして得られる炭化ケイ素膜付きガラス基板は、ガラスフレームの内寸より大きい外寸を有する炭化ケイ素膜を当該炭化ケイ素膜の一方の面からガラスフレームによって支持したものである。この後、炭化ケイ素膜の所望面上に前述のようにしてX線吸収膜を成膜し、さらにそのパターンニングを行う。これによりX線マスクが得られる。

【0027】また、前述した方法により得ることができる本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板を用いての位相シフトマスクの作製は、例えば次のようにして行うことができる。まず、所定膜厚の炭化ケイ素膜を備えた炭化ケイ素膜付きガラス基板を前述した方法により得、この炭化ケイ素膜付きガラス基板を構成している炭化ケイ素膜を必要に応じてRIE等の方法により所望形状にパターンニングする。次に、炭化ケイ素膜上にフォトリソグラフィ法によりクロム、タングステン、モリブデン等からなる所望パターンの遮光膜を形成する。これにより位相シフトマスクが得られる。

【0028】また、前述した方法により得ることができる本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板を用いての光磁気記録媒体の作製は、例えば次のようにして行うことができる。まず、所定膜厚の炭化ケイ素膜を備えた炭化ケイ素膜付きガラス基板を前述した方法により得る。光磁気記録媒体を作製する場合、前記の炭化ケイ素膜付きガラス基板がそのまま、または、必要に応じてこの炭化ケイ素膜付きガラス基板を構成している炭化ケイ素膜の上に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等からなる所定膜厚の誘電体層を形成したものが光磁気記録媒体用基板となる。この後、前記の炭化ケイ素膜上（炭化ケイ素膜上に更に誘電体層を形成した場合にはこの誘電体層上）にFe、Co等の磁性体からなる記録層（垂直磁気記録層）をスパッタリング法等により形成し、この記録層の上に必要に応じてZnS、AlN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlSiN、AlSiON、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}_3$ 等からなる保護層を形成する。これにより光磁気記録媒体が得られる。

【0029】そして、TFT用の基板等の材料としての透明導電膜付きガラスは、所定膜厚の炭化ケイ素膜を備えた炭化ケイ素膜付きガラス基板を前述した方法により得ることにより、または、必要に応じてこの炭化ケイ素膜付きガラス基板を構成している炭化ケイ素膜をRIE法等により所定形状にパターンニングすることにより、得ることができる。

【0030】

【作用】本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、これを構成している炭化ケイ素膜における膜厚分布が式 $(t_{\max} - t_{\min}) / t_{\text{ave}} \leq 0.03$ を満たし、屈折率分布

が式  $(n_{\max} - n_{\min}) / n_{\text{ave}} \leq 0.03$  を満たし、表面粗さ  $R_a$  が式  $R_a \leq 3 \text{ nm}$  を満たすことから、特定波長の電磁波（光およびX線）についての透過率および反射率を精密に制御することができる。したがって、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板はマスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクもしくは位相シフトマスクを作製するための材料として好適であり、歩留りも向上する。さらに、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板はX線マスクや位相シフトマスクの転写パターンの微細化を実現するうえでも有用な材料である。

【0031】また、前記3つの式を満たす炭化ケイ素膜を備えた本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、炭化ケイ素膜の形状的均一性および光学的均一性が高いことから、当該炭化ケイ素膜によって高いカー回転効果を得ることができる。したがって、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は記録密度が向上した光磁気記録媒体を作製するための材料としても好適であり、歩留りも向上する。

#### 【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を用いて説明する。

#### 実施例1

先ず、炭化ケイ素膜を成膜するための基板として単結晶シリコン基板（主表面は（100）面、主表面の表面粗さ  $R_a 0.5 \text{ nm}$ ）を用い、ホットウォールタイプのCVD装置により炭化ケイ素膜の成膜を行って、図1（a）に模式的に示すように前記の単結晶シリコン基板1の表て面（成膜時において原料ガスの供給口側に位置させた面）および裏面にそれぞれ膜厚  $1.2 \mu\text{m}$  の炭化ケイ素膜2a、2bを成膜した。これらの炭化ケイ素膜2a、2bは立方晶の炭化ケイ素からなる多結晶膜であり、その組成は化学量論比の炭化ケイ素である。なお、炭化ケイ素膜2a、2bの成膜にあたっては原料ガスとして  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスおよび  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスを用い、これらのガスはCVD装置の反応炉に同時に供給した。他の成膜条件は次の通りである。

【0033】基板温度：900℃

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス流量：100 sccm

$\text{C}_2\text{H}_2$  ガス流量：15 sccm

反応炉内圧力：10.6 Pa（80 mTorr）

膜堆積時間：108分

【0034】次に、単結晶シリコン基板1の裏面に成膜された炭化ケイ素膜2bをRIE法により除去して、図1（b）に模式的に示すように一主表面（表て面）にのみ炭化ケイ素膜2aが設けられている単結晶シリコン基板1aを得た。このときのエッチングガスとしては  $\text{CF}_4$  ガスと  $\text{O}_2$  ガスを用い、RIE条件は次の通りとした。

【0035】 $\text{CF}_4$  ガス流量：40 cc/分

$\text{O}_2$  ガス流量：10 cc/分

r f電力：300W

圧力（雰囲気圧）：5 Pa

エッチング速度：46.7 nm/分

【0036】次いで、ガラス基板としてパイレックスガラス（コーニング社製、「パイレックス」は同社の商品名）を用い、図1（c）に模式的に示すように上記の単結晶シリコン基板1aと前記のガラス基板3とを炭化ケイ素膜2aが内側に位置するようにして当接させ、この状態で陽極接合を行った。陽極接合の条件は次の通りである。

【0037】接合温度：300℃

印加電圧：1000V

荷重：850 g/cm<sup>2</sup>

接合時間：10分

雰囲気圧：常圧

【0038】この後、70 ccのフッ化水素酸（50% HF）と30 ccの63%硝酸との混酸中で前記の単結晶シリコン基板1を全て除去して、図1（d）に模式的に示すようにガラス基板3と当該ガラス基板3の片面に陽極接合によって設けられた炭化ケイ素膜2aとからなる炭化ケイ素膜付きガラス基板4を得た。このようにして得られた炭化ケイ素膜付きガラス基板4では、ガラス基板3が300℃を超える熱工程を経ないことから、熱処理に起因する歪みは観測されない。

【0039】この炭化ケイ素膜付きガラス基板4を構成する炭化ケイ素膜2aについて、当該炭化ケイ素膜2aの中央部とこの中央部を挟んで左右7箇所の計15箇所でその膜厚をエリブソメトリーによって測定し（測定箇所は全て1本の直線上にある）、その結果から膜厚分布  $(t_{\max} - t_{\min}) / t_{\text{ave}}$  を求めたところ、0.01であった。また、膜厚の測定箇所と同じ箇所て炭化ケイ素膜2aの屈折率をエリブソメトリーによって測定し、その結果から屈折率分布  $(n_{\max} - n_{\min}) / n_{\text{ave}}$  を求めたところ、0.01であった。さらに、炭化ケイ素膜2aの表面粗さ  $R_a$  は2.3 nmであった。

【0040】炭化ケイ素膜付きガラス基板4を透過した光（炭化ケイ素膜2aおよびガラス基板3を透過した光）の透過率スペクトルは、図2に示すように、炭化ケイ素膜2a内部の干渉効果により複数の極大値および極小値を有する。透過率が極大となる波長の1つである633 nmの光に対する炭化ケイ素膜2aの屈折率を求めたところ、2.63であった。この結果から考えて、炭化ケイ素膜2aの膜厚を適宜設定することにより、当該炭化ケイ素膜2aを位相シフトマスクのシフト膜や光磁気記録媒体のカー回転角を高めるための誘電体層として利用し得ることは明らかである。さらに、熱処理に起因する歪みが小さく、かつ高い光透過率を有していることから、当該炭化ケイ素膜2aはX線マスクとしても利用し得る。

【0041】また、炭化ケイ素膜付きガラス基板4を構成する炭化ケイ素膜2aのシート抵抗を測定したところ1.37kΩ/□であり、高い導電性を有していることが確認された。このような高い導電性は電極、配線としての実用性を十分に満足するものである。さらに、この炭化ケイ素膜付きガラス基板4に加速電圧50keV、ドーズ量300μC/cm<sup>2</sup>の条件で電子ビームを照射したが、チャージアップに伴う膜剥がれ等は一切観察されなかった。このことから、この炭化ケイ素膜付きガラ\*

\*ス基板4をX線マスクや位相シフトマスクに用いた場合には、電子線リソグラフィー等の際に問題とされるチャージアップによる描画パターン欠落が抑止されるものと予想される。

【0042】この炭化ケイ素膜2aは、表1に示すように各種の酸およびアルカリに対して十分な耐性を示した。

【表1】

表 1

処 理 液 の 種 類 *1	処理温度 (℃)	処理時間 (分)	膜減り量*3 (nm)	膜表面の モロロジー変化*4
H F (50wt%) + H N O <sub>3</sub> (61wt%) *2	25	120	0	なし
N a O H (20wt%)	80	300	0	なし
H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> (89wt%)	80	300	0	なし
H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> (87wt%)	80	300	0	なし
王水	25	300	0	なし
C H <sub>3</sub> C O O H (100%)	80	300	0	なし
H N O <sub>3</sub> (61wt%)	100	300	0	なし
N H <sub>3</sub> (30wt%)	50	300	0	なし
H C l (36wt%)	100	300	0	なし
H F (50wt%)	100	300	0	なし

\*1：王水およびCH<sub>3</sub>COOH(100%)を共に除いていずれも水溶液であり、カッコ内の数値はその前の化学式で表される物質の水溶液中の重量百分率を示す。

\*2：HF(50wt%)とHNO<sub>3</sub>(61wt%)の体積比は前者：後者=7：3である。

\*3：エリブソメトリーにより処理前後の膜厚を測定し、その差分を膜減り量とした。

\*4：STMによって測定した膜の表面粗さRaの変化の有無を示す。

#### 【0043】実施例2

炭化ケイ素膜を成膜するための基板として単結晶シリコン基板(主表面は(100)面)を用い、先ず、ホットウォールタイプのCVD装置により前記単結晶シリコン基板の表面をC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で炭化して、図3(a)に模式的に示すように当該単結晶シリコン基板1の表て面(炭化時においてC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスの供給口側に位置させた面)および裏面を炭化層(炭化ケイ素層)12に改質した。このときの炭化条件は次の通りである。

【0044】C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス流量：10cc/分

水素ガス流量：100cc/分

反応炉内圧力：150mTorr

表面炭化温度：1020℃

表面炭化時間：60分

反応炉内圧力：8Pa(60mTorr)

【0045】次に、前記のCVD装置により炭化ケイ素膜の成膜を行って、図3(b)に模式的に示すように前記の単結晶シリコン基板1の表て面(成膜時において原料ガスの供給口側に位置させた面)の炭化層12上および裏面の炭化層12上にそれぞれ膜厚1.0μmの炭化※50

※ケイ素膜13a、13bを成膜した。これらの炭化ケイ素膜13a、13bは立方晶の炭化ケイ素からなる単結晶膜であり、その組成は化学量論比の炭化ケイ素である。炭化ケイ素膜13aについての走査型トンネル顕微鏡(STM)像を図4(a)に示す。なお、炭化ケイ素膜13a、13bの成膜にあたっては原料ガスとしてSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガスおよびC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを用い、これらのガスはCVD装置の反応炉に交互に供給した。他の成膜条件は次の通りである。

【0046】基板温度：1020℃

SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス流量：10cc/分

1回あたりのSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガスの供給時間：20秒

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス流量：10cc/分

1回あたりのC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスの供給時間：10秒

SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガスの供給を終えてから

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスの供給を開始するまでの時間：5秒

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスの供給を終えてからSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス

の供給を開始するまでの時間：3秒

原料ガスの交互供給回数：1137回

反応炉内圧力：0.67~13.3Pa(5~100m

Torr)

【0047】次いで、単結晶シリコン基板11の裏面に形成した炭化層12とこの上に成膜された炭化ケイ素膜13bとをRIE法により除去して、図3(c)に示すように一主表面(表て面)にのみ炭化層12および炭化ケイ素膜13aが設けられている単結晶シリコン基板11aを得た。このときのRIE条件は実施例1と同一とした。

【0048】次に、ガラス基板としてパイレックスガラス(コーニング社製、「パイレックス」は同社の商品名)を用い、図3(d)に示すように上記の単結晶シリコン基板11aと前記のガラス基板14とを炭化ケイ素膜13aが内側に位置するようにして当接させ、この状態で陽極接合を行った。このときの陽極接合条件は実施例1と同一とした。

【0049】この後、実施例1と同様にして混酸中で前記の単結晶シリコン基板11を全て除去して、図3(e)に示すようにガラス基板14と当該ガラス基板14の片面に陽極接合によって設けられた炭化ケイ素膜13aとを備えた炭化ケイ素膜付きガラス基板15を得た。この炭化ケイ素膜付きガラス基板15では、炭化ケイ素膜13aの外側に当該炭化ケイ素膜の成膜時にその下地となった炭化層12が存在している。この炭化層12は前述のように炭化ケイ素層であるので、以下、炭化ケイ素膜13aと炭化層12とを炭化ケイ素膜13cと総称する。

【0050】このようにして得られた炭化ケイ素膜付きガラス基板15では、ガラス基板14が300℃を超える熱工程を経ないことから、熱処理に起因する歪みは観測されない。また、実施例1と同様にして炭化ケイ素膜13cの膜厚を測定し、その結果から上式により膜厚分布を求めたところ0.007であった。さらに、炭化ケイ素膜13cについて実施例1と同様にして屈折率を測定し、その結果から上式により屈折率分布を求めたところ0.005であった。膜厚および屈折率の測定結

果を図5に示す。また、炭化ケイ素膜13cの表面粗さRaは1.463nmであり、極めて高い平坦性を有していた。炭化ケイ素膜13cのSTM像を図4(b)に示す。

【0051】炭化ケイ素膜付きガラス基板15を透過した光(炭化ケイ素膜13cおよびガラス基板14を透過した光)の透過率スペクトルは、図6に示すように、炭化ケイ素膜13c内部の干渉効果により複数の極大値および極小値を有する。透過率が極大となる波長の1つである633nmの光に対する炭化ケイ素膜13cの屈折率を求めたところ、2.63であった。この結果から考えて、炭化ケイ素膜13cの膜厚を適宜設定することにより、当該炭化ケイ素膜13cを位相シフトマスクのシフター層や光磁気記録媒体のカー回転角を高めるための誘電体層として利用し得ることは明らかである。さらに、熱処理に起因する歪みが小さく、かつ、高い光透過率を有していることから、当該炭化ケイ素膜13cはX線マスクとしても利用し得る。

【0052】また、炭化ケイ素膜付きガラス基板15を構成する炭化ケイ素膜13cのシート抵抗を測定したところ600kΩ/□であり、高い導電性を有していることが確認された。このような高い導電性は、電極、配線としての実用性を十分に満足するものである。さらに、この炭化ケイ素膜付きガラス基板15に加速電圧50keV、ドーズ量300μC/cm<sup>2</sup>の条件で電子ビームを照射したが、チャージアップに伴う膜剥がれ等は一切観察されなかった。このことから、この炭化ケイ素膜付きガラス基板15をX線マスクや位相シフトマスクに用いた場合には、電子線リソグラフィーの際等に問題とされるチャージアップによる描画パターンの欠落が抑止されるものと予想される。

【0053】この炭化ケイ素膜13cは、表2に示すように各種の酸およびアルカリに対して十分な耐性を示した。

【表2】



表 2

処 理 液 の 種 類 *1	処理温度 (℃)	処理時間 (分)	膜減り量*3 (nm)	膜表面の モロロジー変化*4
H F (50wt%) + H N O <sub>3</sub> (61wt%) *2	25	120	0	なし
N a O H (20wt%)	80	300	0	なし
H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> (89wt%)	80	300	0	なし
H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> (87wt%)	80	300	0	なし
王水	25	300	0	なし
C H <sub>3</sub> C O O H (100%)	80	300	0	なし
H N O <sub>3</sub> (61wt%)	100	300	0	なし
N H <sub>3</sub> (30wt%)	50	300	0	なし
H C l (36wt%)	100	300	0	なし
H F (50wt%)	100	300	0	なし

\*1～\*4：表1の脚注に同じ。

#### 【0054】比較例1

ガラス基板としてパイレックスガラス（コーニング社製、「パイレックス」は同社の商品名）を用い、このガラス基板の表面に実施例1と同じ条件のCVD法により炭化ケイ素膜を成膜して、炭化ケイ素膜付きガラス基板を得た。このようにして得られた炭化ケイ素膜付きガラス基板では炭化ケイ素膜とガラス基板との密着性が著しく低く、部分的に炭化ケイ素膜が剥離していた。そして、炭化ケイ素膜における膜厚分布、屈折率分布および表面粗さのいずれも本発明の限定範囲外であった。さら

に、900℃もの高温工程を経ているため、ガラス基板には変形が認められた。

【0055】この炭化ケイ素膜のシート抵抗を測定したところ89MΩ/□と極めて高く、当該炭化ケイ素膜は電極や配線として利用するには不適である。また、この炭化ケイ素膜付きガラス基板に加速電圧50keV、ドーズ量300μC/cm<sup>2</sup>の条件で電子ビームを照射したところ、照射部分にチャージアップが発生し、炭化ケイ素膜が局部的に剥離した。したがって、この炭化ケイ素膜付きガラス基板をX線マスクや位相シフトマスクに用いた場合には、電子線リソグラフィの際等に問題とされるチャージアップによる描画パターンの欠落が発生する。さらに、上記の方法で得られた炭化ケイ素膜付きガラス基板は、炭化ケイ素膜が部分的に剥離してその箇所からガラス基板が露出していることから露出面がフッ酸に浸食され、十分な耐薬品性を示さなかった。

#### 【0056】比較例2

基板として石英基板を用い、この基板の表面に実施例2と同じ条件のCVD法により炭化ケイ素の単結晶膜を成膜しようとしたが、炭化ケイ素膜の成長は一切認められ

\*なかった。

#### 【0057】比較例3

まず、実施例2と同一条件で単結晶シリコン基板の表面の改質、炭化ケイ素膜の成膜並びに基板裏面の炭化層および炭化ケイ素膜の除去を行って、一主表面（表て面）にのみ炭化層および炭化ケイ素膜が設けられている単結晶シリコン基板（以下、炭化ケイ素膜付き単結晶シリコン基板という）を得た。次に、ガラス基板としてパイレックスガラス（コーニング社製、「パイレックス」は同社の商品名）を用い、このガラス基板と上記の炭化ケイ素膜付き単結晶シリコン基板とをエポキシ樹脂を用いて結合させた。このときの結合は、炭化ケイ素膜付き単結晶シリコン基板を構成している炭化ケイ素膜とガラス基板とがエポキシ樹脂により接着されるようにして行った。この後、実施例2で用いた混酸と同一組成の混酸中で単結晶シリコン基板の除去を行ったところ、エポキシ樹脂も混酸中に溶出した結果、炭化ケイ素膜付きガラス基板を得ることができなかった。

#### 【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の炭化ケイ素膜付きガラス基板は、マスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクもしくは位相シフトマスク、あるいは記録密度が向上した光磁気記録媒体等を作製するのに好適な材料である。したがって、本発明によればマスクのアライメント精度やマスク転写パターンの寸法精度が向上したX線マスクもしくは位相シフトマスク、あるいは記録密度が向上した光磁気記録媒体を提供することが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1での炭化ケイ素膜付きガラス基板の製

17

造工程を説明するための模式的な側面図である。

【図2】実施例1で作製した炭化ケイ素膜付きガラス基板の光透過率スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例2での炭化ケイ素膜付きガラス基板の製造工程を説明するための模式的な側面図である。

【図4】(a)は実施例2で単結晶シリコン基板上に成膜した炭化ケイ素膜についてのSTM像であり、(b)は実施例2で作製した炭化ケイ素膜付きガラス基板における炭化ケイ素膜についてのSTM像である。

【図5】実施例2で作製した炭化ケイ素膜付きガラス基

18

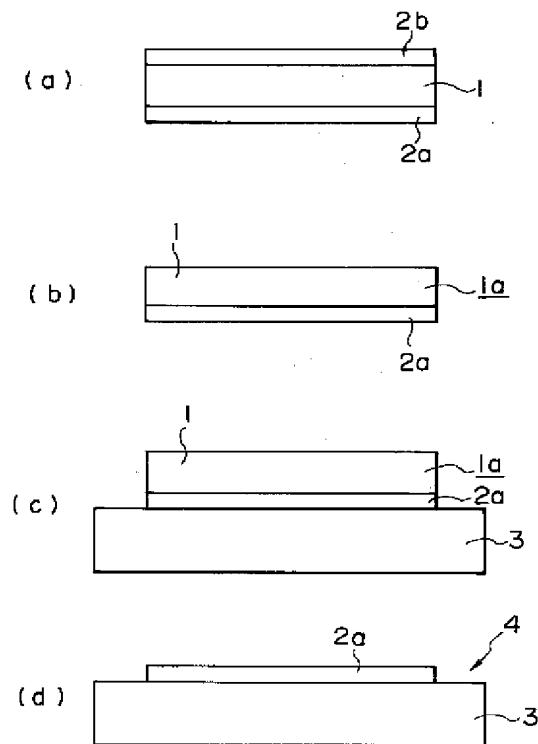
板における炭化ケイ素膜についての膜厚分布および屈折率の測定結果を示すグラフである。

【図6】実施例2で作製した炭化ケイ素膜付きガラス基板の光透過率スペクトルを示すグラフである。

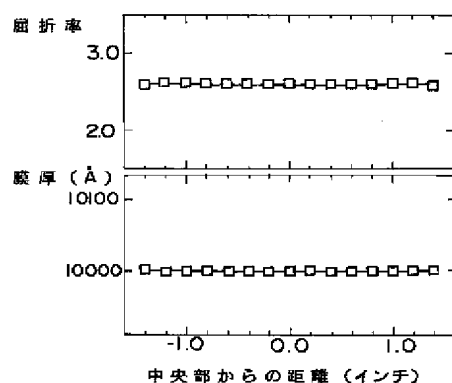
【符号の説明】

- 1, 11 単結晶シリコン基板  
2a, 2b, 13a, 13b 炭化ケイ素膜  
3 ガラス基板  
4, 15 炭化ケイ素膜付きガラス基板  
12 炭化層(炭化ケイ素層)

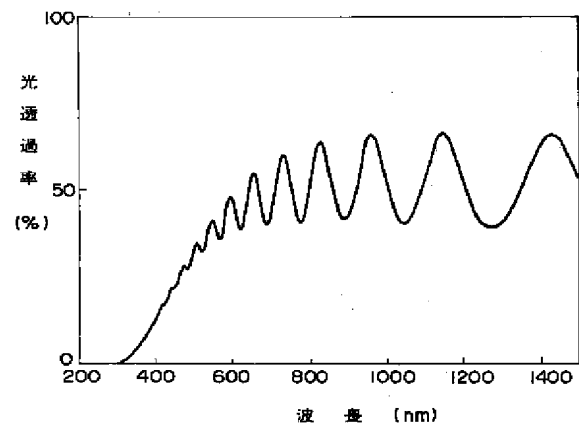
【図1】



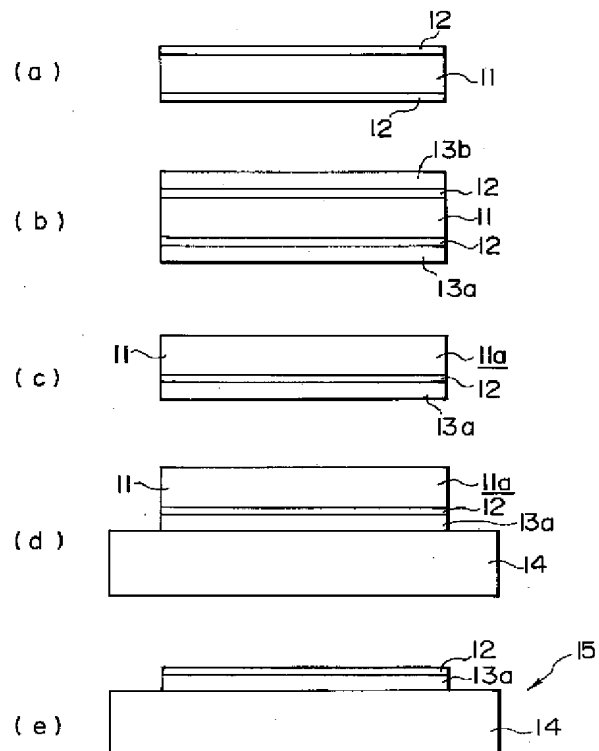
【図5】



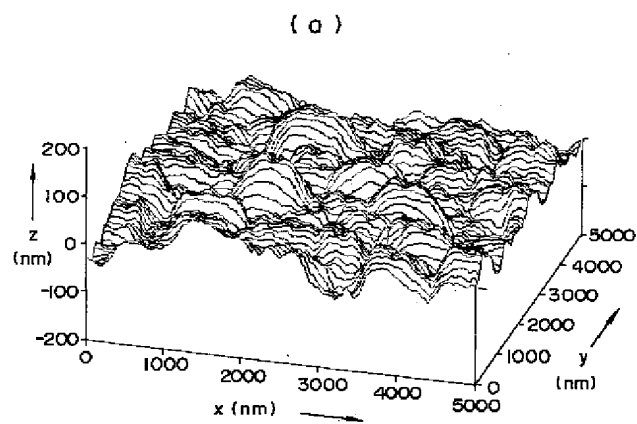
【図2】



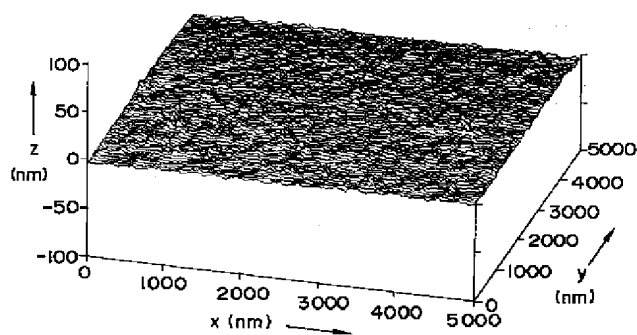
【図3】



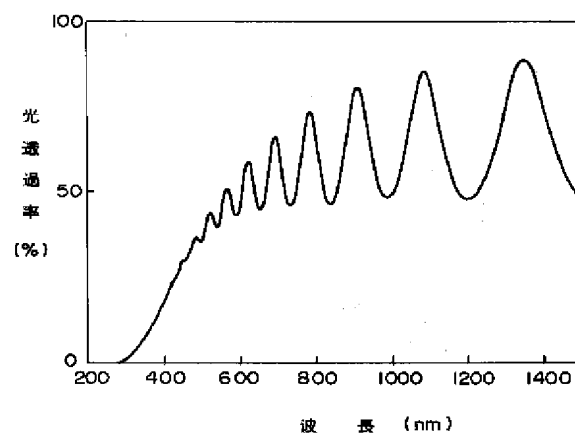
【図4】



(b)



【図6】



**PAT-NO:** JP408183635A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 08183635 A  
**TITLE:** GLASS SUBSTRATE HAVING  
SILICON CARBIDE FILM  
**PUBN-DATE:** July 16, 1996

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
NAGASAWA, HIROYUKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HOYA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP06327792  
**APPL-DATE:** December 28, 1994

**INT-CL (IPC):** C03C017/245 , C30B029/36 ,  
G11B011/10

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To provide a glass substrate having an SiC film suited to produce an X ray mask improved in alignment accuracy of a mask or dimensional accuracy of a mask transfer pattern or a phase shift mask and an optomagnetic recording medium enhanced in recording density.

CONSTITUTION: This glass substrate is provided

with a glass substrate and an SiC film provided on one side or both sides of the glass substrate, and the film thickness distribution of the SiC film satisfies the equation of  $(t_{\max}-t_{\min})/t_{\text{ave}} \leq 0.03$  and a refractive index distribution satisfies the equation of  $(n_{\max}-n_{\min})/n_{\text{ave}} \leq 0.03$  and the surface roughness  $R_a$  satisfies the equation of  $R_a \leq 3\text{nm}$ .

COPYRIGHT: (C)1996,JPO